

# IMMOBILISASI MIKROPARTIKEL $\text{TiO}_2$ DAN PENGARUH ANION GARAM PADA DEKOLORISASI FOTOKATALITIK ZAT WARNA AZO REACTIVE BLACK 5

## *IMMOBILIZATION OF $\text{TiO}_2$ MICROPARTICLE AND EFFECT OF SALT ANIONS TO THE PHOTOCATALYTIC DECOLORIZATION OF REACTIVE BLACK 5 AZO DYE*

Doni Sugiyana\*, Yulianti Harja\*\*

\*Balai Besar Tekstil

Jl. A. Yani No. 390 Bandung Telp. 022.7206214-5 Fax. 022.7271288

E-mail: [texirdti@bdg.centrin.net.id](mailto:texirdti@bdg.centrin.net.id)

\*\*Program Studi Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung

Jalan Ganesa 10, Bandung 40132, Indonesia

E-mail: [fts1@bdg.itb.ac.id](mailto:fts1@bdg.itb.ac.id)

Tanggal diterima : 1 April 2013, direvisi : 2 Mei 2013, disetujui terbit : 3 Juni 2013

### ABSTRAK

Dalam studi ini dilakukan penelitian mengenai pengaruh immobilisasi katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  dan anion garam terhadap dekolorisasi fotokatalitik air limbah tekstil mengandung zat warna azo Reactive Black 5 (RB5). Immobilisasi katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  dibuat di atas media pelat akrilat dan pengamatan terhadap aktivitas dekolorisasi fotokatalitiknya dilakukan pada fotoreaktor skala laboratorium. Pengaruh anion garam dievaluasi dengan mengamati efek inhibisi anion garam terhadap proses dekolorisasi fotokatalitik. Dekolorisasi fotokatalitik RB5 dengan katalis tersuspensi ditemukan optimal pada kondisi basa (pH 11), konsentrasi warna rendah (10 mg/L) dan konsentrasi katalis  $\text{TiO}_2$  1,0 g/L. Katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  terimmobilisasi menunjukkan performa dekolorisasi fotokatalitik lebih rendah dibandingkan katalis tersuspensi pada konsentrasi  $\text{TiO}_2$  tersuspensi optimum, namun pada konsentrasi katalis lebih tinggi menunjukkan performa yang lebih baik. Anion garam ditemukan dapat memberikan efek inhibisi terhadap performa dekolorisasi fotokatalitik dengan indikasi penurunan konstanta laju dekolorisasi ( $k'$ ) seiring peningkatan konsentrasi garam baik pada katalis tersuspensi maupun terimmobilisasi.

**Kata kunci :** anion garam, fotokatalitik, immobilisasi, mikropartikel,  $\text{TiO}_2$

### ABSTRACT

*In this study, effect of  $\text{TiO}_2$  microparticle immobilization and salt anions to the photocatalytic decolorization of textile wastewater contain Reactive Black 5 (RB5) azo dye was investigated. Immobilization of  $\text{TiO}_2$  microparticle catalyst was done onto acrylic plates media and evaluation to its photocatalytic decolorization activity was carried out by using laboratory scale photoreactor. Effect of salt anions was evaluated by monitoring the inhibition effect of salt anions to photocatalytic decolorization process. Photocatalytic decolorization of RB5 was found optimized at alkaline condition (pH 11) and low dye concentration (10 mg/L). The immobilized  $\text{TiO}_2$  microparticle catalyst shows a lower photocatalytic decolorization performance compared to suspended catalyst at optimized suspended  $\text{TiO}_2$  loading, but shows a better performance at the higher catalyst loading. Salt anions found give an inhibition effect to the photocatalytic decolorization performance indicated by a decrease of decolorization rate constant ( $k'$ ) following an increase of salt concentration, both of suspended and immobilized catalysts.*

**Keywords:** salt anion, photocatalytic, immobilization, microparticle,  $\text{TiO}_2$

### PENDAHULUAN

Air limbah efluen IPAL tekstil diketahui masih membawa kandungan warna dan beragam anion garam. Sekitar 1-20% zat warna tidak terfiksasi

pada proses pencelupan dan penyempurnaan tekstil dan selanjutnya akan terbawa pada limbah cair.<sup>1</sup> Zat warna azo dengan species aromatik yang berikatan dengan kromofor azo ( $\text{N}=\text{N}$ ), merupakan zat warna yang paling banyak digunakan pada industri

pencelupan tekstil.<sup>2</sup> Keberadaan zat warna pada limbah cair tekstil di badan air penerima telah sejak lama menjadi permasalahan lingkungan terkait dengan segi estetika penampakkannya dan karakteristik yang tidak dapat terbiodegradasi sehingga menimbulkan kesulitan pada proses pengolahan biologi. Proses pengolahan koagulasi, adsorpsi dan filtrasi membran mampu menyisihkan substansi warna dengan efektif,<sup>3,4,5</sup> namun demikian proses-proses tersebut tidak bersifat mendestruksi senyawa zat warna sehingga menimbulkan permasalahan baru berkaitan dengan timbunan lumpur.

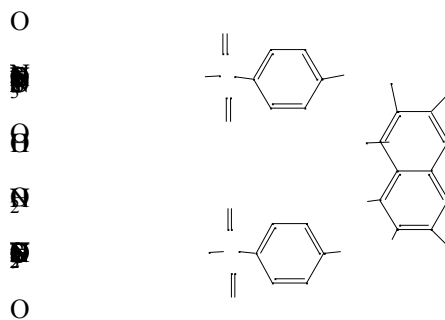
Teknologi fotokatalitik telah dipelajari sejak 1970 dan berkembang menjadi metoda yang efektif untuk pengolahan limbah cair berwarna dengan proses yang cepat, tidak menimbulkan lumpur, reproduksibilitas yang tinggi dan relatif ekonomis.<sup>6</sup> Dalam berbagai studi terdahulu, proses fotokatalitik yang paling umum dipelajari adalah dengan menggunakan fotoreaktor batch tersuspensi dengan menggunakan katalis titanium dioksida.<sup>7,8</sup> Namun demikian, sistem fotokatalitik tersuspensi memiliki kekurangan baik dari segi aplikasi maupun ekonomi. Masalah utama fotoreaktor tersuspensi adalah pemisahan partikel  $\text{TiO}_2$  setelah proses pengolahan. Selain itu, kedalaman penetrasi sinar UV pada sistem fotokatalis tersuspensi akan terbatas disebabkan adanya absorpsi cahaya oleh partikel katalis. Untuk mengatasi masalah tersebut, immobilisasi katalis telah banyak dipelajari dengan menggunakan berbagai jenis media padat yang inert, antara lain: gelas,<sup>9</sup> zeolit,<sup>10</sup> polimer,<sup>11</sup> dan karbon aktif.<sup>12</sup>

Studi ini mempelajari metoda immobilisasi mikropartikel  $\text{TiO}_2$  dengan menggunakan pelat akrilat sebagai media. Lebih lanjut keberadaan anion garam anorganik dalam limbah tekstil juga menjadi fokus penelitian, mengingat pengaruhnya terhadap performa proses fotokatalitik. Dalam tulisan ini, dipaparkan evaluasi terhadap performa degradasi fotokatalitik dari katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  terimmobilisasi dibandingkan dengan katalis tersuspensi dan pengaruh keberadaan berbagai anion garam terhadap performa fotokatalitik, dengan target pengolahan larutan zat warna azo Reactive Black 5 dalam reaktor fotokatalitik skala laboratorium.

## METODA

### Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan adalah mikropartikel  $\text{TiO}_2$  anatase (Brataco), kloroform (Merck, Jerman), zat warna Reactive Black 5/RB5 (Sigma Aldrich, Jerman). Garam yang digunakan adalah:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Merck, Jerman). Seluruh eksperimen dilakukan dengan menggunakan air demineralisasi (PT. Brataco Bandung). Media immobilisasi yang digunakan adalah pelat akrilat (tebal 4 mm).

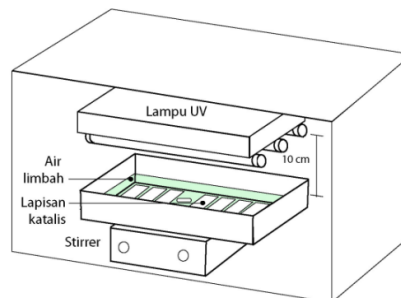


**Gambar 1.** Struktur molekul zat warna Reactive Black 5

### Pembuatan katalis mikropartikel $\text{TiO}_2$ terimmobilisasi dan eksperimen fotokatalitik

Lapisan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  diimmobilisasi pada pelat akrilat dengan ukuran 80 mm x 40 mm x 4 mm. Immobilisasi katalis dilakukan dengan metode pelapisan (*coating*) mikropartikel  $\text{TiO}_2$  pada permukaan pelat akrilat. Mikropartikel  $\text{TiO}_2$  dicampurkan dengan etanol 70% (4-5 tetes) di atas permukaan pelat akrilat kemudian disebar merata. Sebanyak 4-5 tetes kloroform diteteskan di atas lapisan mikropartikel untuk menstabilkan perlekatan lapisan  $\text{TiO}_2$  di atas pelat akrilat.

Eksperimen dekolorisasi fotokatalitik dilakukan pada sebuah fotoreaktor batch skala laboratorium yang dilengkapi dengan penutup. Fotoreaktor dilengkapi bak air limbah bervolume 500  $\text{cm}^3$  dan lampu UV-C 3 x 15 watt (Vilber Lourmat) dengan panjang gelombang 245 nm (Gambar 2). Katalis terimmobilisasi disusun secara horisontal di bagian dasar bak air limbah (400 mm x 100 mm x 25 mm). Pengadukan oleh *magnetic stirrer* ditujukan untuk homogenisasi aerasi air limbah selama percobaan. Air limbah simulasi dibuat dengan memanaskan larutan zat warna RB5 pada temperatur 90°C dalam pengadukan selama 30 menit, kemudian dibiarkan selama 12 jam pada temperatur ruang. Dalam eksperimen pengaruh anion garam digunakan garam:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Pada setiap eksperimen degradasi fotokatalitik, air limbah dan katalis terlebih dahulu dibiarkan dalam ruang gelap selama 1 jam untuk memperoleh kesetimbangan adsorpsi-desorpsi.



**Gambar 2.** Fotoreaktor Perhitungan laju dekolorisasi warna

Persamaan pseudo orde pertama Langmuir – Hinshelwood (Pers. 1) digunakan untuk menghitung laju dekolorasi warna ( $k'$ ).<sup>9</sup>

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k't \quad (1)$$

Dengan,  $C_0$  adalah konsentrasi warna awal ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C$  adalah konsentrasi warna pada waktu  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k$  adalah konstanta laju reaksi ( $\text{menit}^{-1}$ ),  $K$  adalah koefisien adsorpsi ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $t$  adalah waktu iradiasi dan  $k'$  adalah konstanta laju degradasi ( $\text{menit}^{-1}$ ).

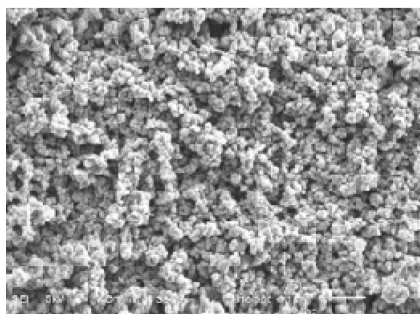
#### Karakterisasi dan analisis

Karakterisasi struktur dan morfologi katalis mikropartikel terimmobilisasi dilakukan melalui pengambilan citra dengan menggunakan SEM/Scanning Electron Microscope (JEOL, JSM 6360 LA). Pengukuran absorbansi untuk analisis konsentrasi zat warna dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35). Pengukuran pH dilakukan dengan menggunakan pH meter (Schoot Gerate Handylab 1)

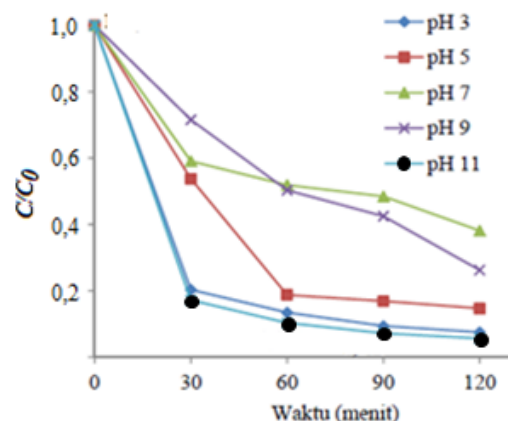
## HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Karakteristik fotokatalismikropartikel $\text{TiO}_2$ terimmobilisasi

Citra SEM terhadap mikropartikel  $\text{TiO}_2$  anatase yang telah diimmobilisasikan pada media pelat akrilat ditunjukkan pada Gambar 3. Citra SEM menunjukkan rentang diameter mikropartikel  $\text{TiO}_2$  antara 1-10  $\mu\text{m}$ . Distribusi katalis per satuan luas media immobilisasi pada lapisan mikropartikel ditentukan pada proses pembuatan lapisan immobilisasi di atas pelat fiber sebanyak 6,25  $\text{mg TiO}_2/\text{cm}^2$ . Hasil pengujian EDXS (data tidak ditampilkan) terhadap katalis yang diimmobilisasikan memberikan informasi bahwa oksida  $\text{TiO}_2$  merupakan komponen utama (persentase 99%) material katalis.



**Gambar 3.** Citra SEM mikropartikel  $\text{TiO}_2$  terimmobilisasi (konsentrasi  $\text{TiO}_2$  3 g/L, pembesaran 10000x)



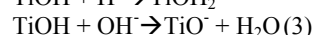
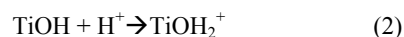
**Gambar 4.** Pengaruh pH pada dekolorasi fotokatalitik RB5 (kons. RB5: 10  $\text{mg/L}$ , kons. katalis: 1  $\text{g/L}$ )

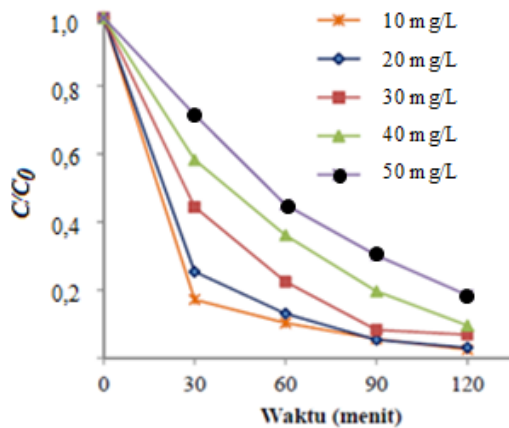
#### Optimasi proses fotokatalitik

Optimasi proses dekolorasi fotokatalitik RB5 dilakukan menggunakan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  tersuspensi dengan variasi pH, konsentrasi awal zat warna dan konsentrasi katalis. Eksperimen awal ini bertujuan untuk memperoleh kondisi optimum dekolorasi fotokatalitik RB5 menggunakan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$ .

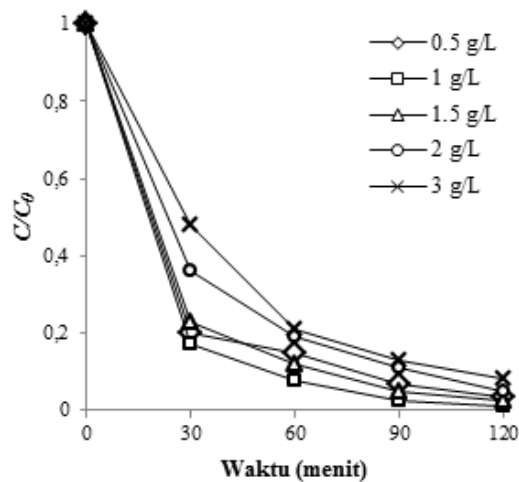
Efisiensi dekolorasi fotokatalitik RB5 dengan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  tersuspensi pada rentang pH 3-11 diperlihatkan pada Gambar 4. Dari hasil eksperimen tersebut, pH 11 ditemukan sebagai pH optimum yang memberikan  $C/C_0$  paling rendah setelah proses iradiasi selama 2 jam. Kondisi pH basa memungkinkan munculnya ion  $\text{OH}^-$  berlebih dalam larutan di samping ion  $\text{OH}^-$  yang dihasilkan melalui proses hidrolisis air oleh elektron katalis  $\text{TiO}_2$  akibat adanya tumbukan foton. Keberadaan ion  $\text{OH}^-$  berlebih dalam kondisi pH basa disinyalir memberikan dampak pada sistem fotokatalitik menjadi lebih efektif.<sup>13,14</sup>

Dekolorasi fotokatalitik pada pH 3 juga menunjukkan efisiensi proses yang baik, hal ini mengindikasikan pentingnya kehadiran ion  $\text{H}^+$  dan  $\text{OH}^-$  berlebih. Eksistensi kedua ion berlebih tersebut menyebabkan permukaan katalis cenderung mengarah pada posisi terprotonasi (bermuatan positif) atau terdeprotonasi (bermuatan negatif) sehingga secara kimiawi membentuk persamaan reaksi 2 dan 3.<sup>15</sup> Permukaan katalis yang terprotonasi maupun terdeprotonasi akan memberikan peluang adsorpsi zat warna sehingga membantu meningkatkan kecepatan reaksi. Pada kondisi netral (pH 7) tidak terjadi proses protonisasi maupun deprotonisasi, sehingga tidak terjadi akselerasi proses fotokatalitik.





**Gambar 5.** Pengaruh konsentrasi awal zat warna pada dekolorisasi fotokatalitik RB5 (kons. katalis: 1.0 g/L, pH 11)



**Gambar 6.** Pengaruh konsentrasi katalis pada dekolorisasi fotokatalitik RB5 dengan menggunakan katalis tersuspensi (kons. RB5: 10 mg/L, pH 11)

Pengaruh variasi konsentrasi awal RB5 pada rentang 10-50 ppm terhadap efisiensi dekolorisasi fotokatalitik diperlihatkan pada Gambar 5. Konsentrasi zat warna yang tinggi mengakibatkan larutan menjadi pekat dan menyebabkan laju foton terhalang mencapai permukaan katalis sehingga proses fotokatalitik menjadi kurang efektif. Dengan demikian, pengolahan fotokatalitik lebih sesuai ditujukan sebagai pengolahan lanjut (*advanced treatment*) untuk effluen IPAL dengan konsentrasi warna rendah. Hal ini sejalan dengan studi lain yang menyatakan bahwa kemampuan degradasi zat warna menurun seiring dengan peningkatan konsentrasi zat warna.<sup>14</sup>

Performa proses dekolorisasi fotokatalitik RB5 dengan variasi konsentrasi katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  tersuspensi pada rentang: 0,5-2,0 g/L

diperlihatkan pada Gambar 6 dan Tabel 1. Proses fotokatalitik RB5 pada berbagai konsentrasi katalis memperlihatkan tingkat efisiensi dekolorisasi optimum (98,7%) pada konsentrasi katalis 1,0 g/L dan  $k'$  sebesar 0,039  $\text{menit}^{-1}$ . Laju proses fotokatalitik selanjutnya menunjukkan penurunan sejalan dengan peningkatan konsentrasi katalis hingga 2,0 g/L ( $k' = 0,028 \text{ menit}^{-1}$ ) dengan efisiensi dekolorisasi sebesar 96,5%. Peningkatan konsentrasi katalis pada metode tersuspensi meningkatkan efisiensi dekolorisasi fotokatalitik hingga konsentrasi optimal 1,0 g/L, namun selanjutnya peningkatan konsentrasi menyebabkan penurunan efisiensi dekolorisasi. Peningkatan konsentrasi katalis pada metode katalis tersuspensi menyebabkan kekeruhan pada larutan yang menimbulkan hambatan pada laju foton untuk mencapai permukaan katalis sehingga terjadi penurunan kemampuan produksi  $\text{OH}^\bullet$  maupun  $\text{O}_2^\bullet$ .

#### Pengaruh immobilisasi katalis pada performa fotokatalitik

Hasil pengamatan terhadap proses dekolorisasi fotokatalitik RB5 dengan menggunakan katalis terimmobilisasi dengan rentang variasi katalis 0,5-3,0 g/L diperlihatkan pada Gambar 7 dan Tabel 1. Berbeda dengan metoda katalis tersuspensi, pada metoda katalis terimmobilisasi efisiensi dekolorisasi fotokatalitik mengalami peningkatan seiring dengan peningkatan konsentrasi katalis. Efisiensi dekolorisasi RB5 yang diperoleh dengan waktu irradiasi UV selama 120 menit dan konsentrasi katalis 3,0 g/L mencapai 98,6% dengan konstanta laju dekolorisasi ( $k'$ ) sebesar 0,04  $\text{menit}^{-1}$ .

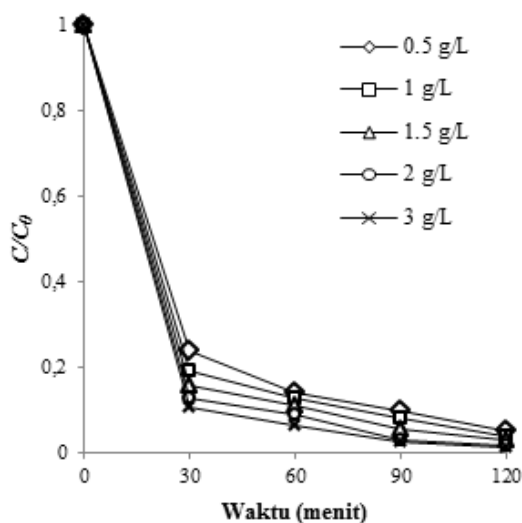
Dari Tabel 1 tampak bahwa nilai  $k'$  pada katalis tersuspensi menurun seiring dengan penambahan konsentrasi katalis di atas titik optimum, sementara pada katalis terimmobilisasi nilai  $k'$  meningkat seiring peningkatan konsentrasi katalis. Katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  terimmobilisasi ternyata memberikan efisiensi degradasi yang lebih baik pada konsentrasi katalis tinggi dibandingkan dengan katalis tersuspensi.

**Tabel 1.** Nilai  $k'$  pada proses fotokatalitik zat warna RB5 menggunakan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  tersuspensi dan terimmobilisasi

No	Konsentrasi katalis (g/L)	$k'$ ( $\text{menit}^{-1}$ )	
		Tersuspensi	Terimmobilisasi
1.	0,5	0,032	0,031
2.	1	0,039	0,034
3.	1,5	0,035	0,035
4.	2	0,028	0,037
5	3	0,027	0,040

(Kondisi proses fotokatalitik: kons. RB5 10 mg/L, pH 11, waktu iradiasi 2 jam)

Hasil studi lain mengisyaratkan hasil yang serupa, hal ini dapat dijelaskan bahwa pada konsentrasi katalis yang tinggi, kumpulan mikropartikel pada larutan warna cenderung menyebabkan opasitas.<sup>13,16,17</sup> Pada sistem katalis terimmobilisasi, larutan limbah berwarna tetap jernih seiring penambahan konsentrasi katalis, dengan demikian foton dapat mencapai permukaan katalis tanpa terganggu oleh opasitas yang ditimbulkan oleh katalis seperti yang terjadi pada metode katalis tersuspensi.



**Gambar 7.** Pengaruh konsentrasi katalis pada dekolorisasi fotokatalitik RB5 dengan menggunakan katalis terimmobilisasi (kons. RB5: 10 mg/L, pH 11)

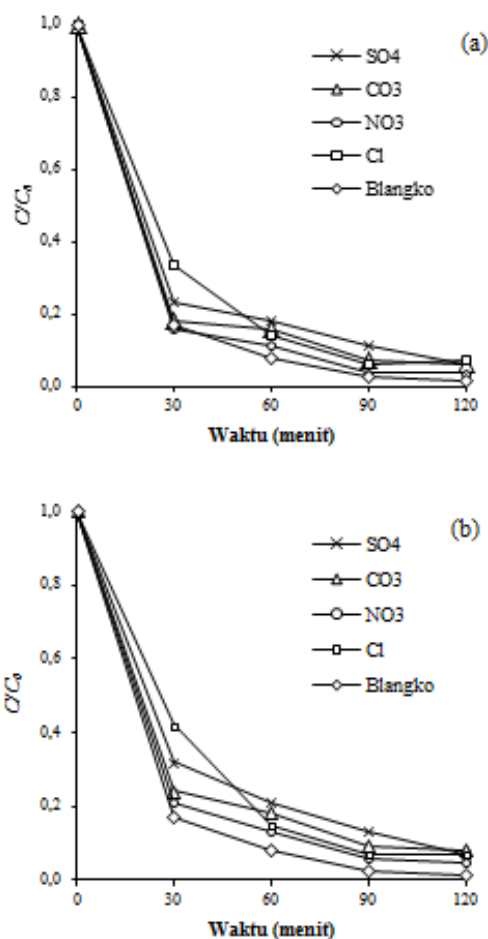
Dalam sistem katalis terimmobilisasi tampak bahwa kemampuan dekolorisasi cenderung konstan hingga batas tertentu karena tidak seluruh partikel katalis mampu mengalami kontak dengan foton akibat tertutup oleh partikel katalis lain. Dari Gambar 7 tampak pula bahwa rentang konsentrasi katalis yang divariasikan hanya memberikan pengaruh signifikan terhadap dekolorisasi RB5 pada waktu iradiasi UV selama 30 menit pertama. Pada waktu iradiasi selanjutnya hingga 120 menit, variasi konsentrasi katalis 0,5-3,0 g/L nampak memberikan performa dekolorisasi tidak jauh berbeda.

#### Pengaruh anion garam

Efluen IPAL tekstil pada umumnya masih mengandung anion-anion garam ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , dsb.) yang berasal dari bahan pembantu proses tekstil di samping zat warna dan belum dapat dipisahkan pada proses pengolahan IPAL. Keberadaan anion-anion garam tersebut berpotensi menghambat proses dekolorisasi fotokatalitik

organik. Dalam studi ini dievaluasi pengaruh anion-garam pada konsentrasi 2,5 dan 10 mM terhadap dekolorisasi fotokatalitik RB5 menggunakan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  tersuspensi dan terimmobilisasi.

Hasil eksperimen pengaruh anion garam menggunakan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  tersuspensi ditunjukkan pada Gambar 8. Dari grafik tersebut, tampak bahwa pada awal reaksi anion  $\text{Cl}^-$  memberikan inhibisi tertinggi pada proses fotokatalitik, namun setelah 60 menit, pengaruh anion  $\text{SO}_4^{2-}$  memberikan efisiensi dekolorisasi lebih rendah. Di samping itu, evaluasi kinetika reaksi dilakukan dengan menghitung konstanta laju dekolorisasi ( $k'$ ) seperti ditunjukkan pada Tabel 2. Berdasarkan nilai  $k'$  pada Tabel 2, inhibisi tertinggi ditunjukkan oleh anion  $\text{SO}_4^{2-}$  (nilai  $k'$  terendah). Anion  $\text{SO}_4^{2-}$  dan  $\text{CO}_3^{2-}$  memberikan inhibisi paling signifikan dalam eksperimen dekolorisasi fotokatalitik terhadap RB5.

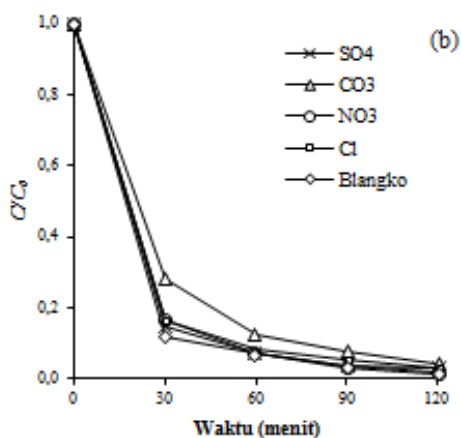
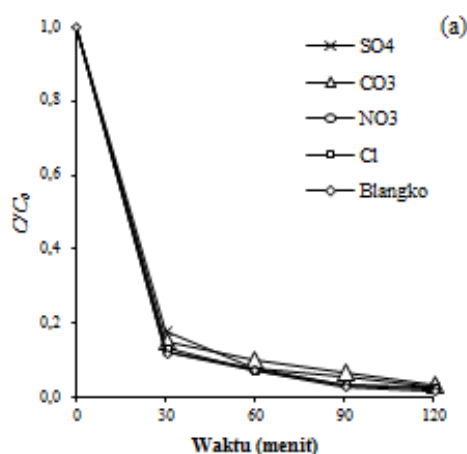


**Gambar 8.** Pengaruh anion garam terhadap dekolorisasi fotokatalitik RB5 dengan katalis tersuspensi: (a) kons. anion 2,5 mM; (b) kons. anion 10 mM. (kons. RB5: 10 mg/L, pH 11, kons. katalis: 1,0



g/L)

Dalam sistem katalis tersuspensi, hal ini mungkin terjadi akibat terjadinya flokulasi partikel  $\text{TiO}_2$ . Banyak anion terutama yang memiliki ion valensi besar, memiliki efek flokulasi pada partikel  $\text{TiO}_2$  sehingga menyebabkan penurunan efisiensi, selain efek perebutan  $\text{OH}^\bullet$  dan *hole*.<sup>18</sup> Semakin besar valensi suatu anion, semakin besar gaya tariknya terhadap ion lain. Kecepatan pengendapan partikel yang berbentuk bulat atau mendekati bulat akan meningkat seiring meningkatnya ukuran partikel. Ketika stabilitas suspensi adalah sedemikian rupa sehingga penggabungan partikel tersuspensi terjadi pada kontak satu sama lain maka proses tersebut akan mengakibatkan pengendapan. Di sisi lain, kereaktifan anion  $\text{SO}_4^{2-}$  lebih rendah dibandingkan dengan ion-ion  $\text{OH}^\bullet$  dan  $\text{H}^+$  sehingga konsentrasi ion sulfat dalam larutan meningkat. Dengan dominasi keberadaannya, anion  $\text{SO}_4^{2-}$  dapat menghambat proses dekolorisasi warna secara fotokatalitik.



**Gambar 9.** Pengaruh anion garam terhadap dekolorisasi fotokatalitik RB5 dengan katalis terimmobilisasi: (a) kons. anion 2,5 mM; (b) kons. anion 10 mM. (kons. RB5: 10 mg/L, pH 11, kons. katalis: 2,0

g/L)

Eksistensi anion garam juga memperlihatkan efek inhibisi terhadap dekolorisasi fotokatalitik RB5 dengan menggunakan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  terimmobilisasi. Hasil eksperimen pengaruh anion garam menggunakan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  terimmobilisasi ditunjukkan pada Gambar 9 dan diperjelas dengan kinetika dekolorisasi dengan perubahan  $k'$  pada Tabel 2. Pada konsentrasi garam 2,5 mM, pengaruh anion garam dalam menghambat proses degradasi fotokatalitik mengikuti urutan inhibisi sebagai berikut:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . Pada penambahan konsentrasi garam hingga 10 mM, efek inhibisi meningkat disertai perubahan urutan inhibisi menjadi  $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ .

**Tabel 2.** Nilai  $k'$  (menit<sup>-1</sup>) pada proses fotokatalitik dengan pengaruh konsentrasi anion garam

No	Anion garam	Katalis tersuspensi		Katalis terimmobilisasi	
		2,5 mM	10 mM	2,5 mM	10 mM
1	Blanko	0.039	0.039	0.038	0.038
2	$\text{SO}_4^{2-}$	0.025	0.023	0.033	0.034
3	$\text{CO}_3^{2-}$	0.027	0.025	0.032	0.028
4	$\text{NO}_3^-$	0.033	0.029	0.036	0.037
5	$\text{Cl}^-$	0.027	0.026	0.035	0.032

(Kondisi proses fotokatalitik: kons. RB5 10 mg/L, pH 11, waktu irradiasi 2 jam)

Sama halnya dengan ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , ion  $\text{CO}_3^{2-}$  memberikan inhibisi yang cukup berarti terhadap proses fotokatalitik karena reaksi kompetisi dengan radikal hidroksil. Radikal karbonat merupakan agen oksidator lemah dan sulit bereaksi dengan molekul organik lainnya.<sup>15</sup> Anion  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  memberikan inhibisi yang lebih rendah sehubungan dengan valensinya yang lebih rendah dari anion  $\text{SO}_4^{2-}$  dan  $\text{CO}_3^{2-}$ . Namun demikian, pengaruh anion  $\text{NO}_3^-$  dalam mengurangi performa dekolorisasi lebih rendah dibanding anion  $\text{Cl}^-$ , hal ini mungkin disebabkan karena anion  $\text{NO}_3^-$  menghasilkan lebih sedikit spesies oksidatif dibandingkan anion  $\text{Cl}^-$ . Interaksi anion  $\text{NO}_3^-$  dengan foton dapat menghasilkan  $\text{OH}^\bullet$  yang dapat membantu proses degradasi zat warna dalam proses fotokatalitik.

Dibandingkan dengan sistem katalis tersuspensi, pada katalis terimmobilisasi penurunan nilai  $k'$  akibat inhibisi anion garam tampak tidak terlalu besar. Mekanisme inhibisi pada katalis terimmobilisasi lebih dimungkinkan oleh adsorpsi anion garam pada lapisan katalis. Hal ini terutama terjadi pada konsentrasi warna rendah, sebagian besar

anion garam akan teradsorpsi pada permukaan  $\text{TiO}_2$  dan menyebabkan adsorpsi zat warna pada katalis menurun. Selain itu, anion tersebut juga mempersulit kontak antara zat warna dengan permukaan aktif  $\text{TiO}_2$ . Anion yang bereaksi dengan  $\text{OH}^\bullet$  akan menghasilkan anion radikal yang kurang reaktif dibandingkan  $\text{OH}^\bullet$  sehingga akan menurunkan efisiensi degradasi zat warna.

Berdasarkan hasil eksperimen di atas, kandungan garam pada air limbah tekstil berpotensi menghambat dekolorasi fotokatalitik. Inhibisi oleh kandungan garam inorganik juga ditemukan pada studi *advanced oxidation process* (AOP) lain dengan urutan inhibisi yang bervariasi.<sup>18</sup> Inhibisi oleh anion garam terhadap proses fotokatalitik secara umum disebabkan oleh dua hal: kompetisi katalis dengan komponen garam dalam memperebutkan radikal  $\text{OH}^\bullet$  dan berkurangnya sisi aktif katalis akibat adsorpsi molekul garam. Anion garam berkompetisi untuk memperoleh lokasi aktif pada permukaan  $\text{TiO}_2$  atau mendeaktivasi fotokatalis dan menyebabkan penurunan pada degradasi zat warna yang menjadi target. Hal ini adalah konsekuensi dari aktifitas  $\text{OH}^\bullet$  yang sangat tinggi dan bersifat non-selektifitas, sehingga dapat bereaksi dengan anion garam yang sebenarnya tidak menjadi target. Hal ini menyebabkan peningkatan kebutuhan  $\text{OH}^\bullet$  dalam proses fotokatalitik dan penurunan efisiensi degradasi organik warna. Selain itu, beberapa anion dapat bersifat toksik bagi fotokatalis tapi di sisi lain juga memberikan elektrolit untuk proses elektrokimia. Kation dari semua garam yang digunakan dalam eksperimen ini adalah  $\text{Na}^+$  yang bervalensi satu sehingga diasumsikan memiliki pengaruh inhibisi yang relatif kecil dalam eksperimen.

## KESIMPULAN

Dekolorasi fotokatalitik zat warna azo RB5 dengan menggunakan katalis mikropartikel  $\text{TiO}_2$  tersuspensi ditemukan berlangsung optimum pada kondisi basa, konsentrasi warna rendah dan konsentrasi katalis 1,0 g/L. Pada konsentrasi katalis optimum, katalis tersuspensi menunjukkan aktivitas dekolorasi fotokatalitik lebih baik ( $k' = 0,039 \text{ menit}^{-1}$ ) dibanding katalis terimmobilisasi ( $k = 0,034 \text{ menit}^{-1}$ ). Peningkatan konsentrasi katalis pada metoda katalis terimmobilisasi memungkinkan peningkatan aktivitas fotokatalitik. Anion garam ditemukan memberikan efek inhibisi terhadap performa dekolorasi fotokatalitik dengan indikasi penurunan konstanta laju dekolorasi ( $k'$ ) baik pada katalis tersuspensi maupun terimmobilisasi. Peningkatan konsentrasi anion garam dapat meningkatkan pengaruh inhibisi terhadap reaksi fotokatalitik.

## PUSTAKA

- <sup>1</sup> Konstantinou, I.K. & Albanis, T.A., (2004),  $\text{TiO}_2$ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49, pp 1–14.
- <sup>2</sup> Erdemoglu, S., Aksu, S.K., Sayilkan, F., Izgi, B., Asilturk, M., Sayilkan, H., Frimmel, F. & Gucer, S., (2008), Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  and identification of degradation products by LC-MS, *Journal of Hazardous Materials* 155, pp 469–476.
- <sup>3</sup> Azbar, N., Yonar, T., & Kestioglu, K., (2004), Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere* 55, pp. 35 – 43.
- <sup>4</sup> Notodarmojo, S. & Mahmud., (2004), Removal of organic color from the Kalimantan peatwater by using UF and NF cellulose acetate membrane, *Proceedings ITB Sains & Technology*.
- <sup>5</sup> Choi, H., Stathatos, E., & Dionysiou, D.D., (2007), Photocatalytic  $\text{TiO}_2$  films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems, *Desalination* 202, pp. 199 – 206.
- <sup>6</sup> Khataee, A.R., Zarei, M., Fathinia, M. & Jafari M.K., (2011), Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach, *Desalination* 268, pp 126–133.
- <sup>7</sup> Mascolo, G., Comparelli, R., Curri, M.L., Lovecchio, G., Lopez A. & Agostiano, A., (2007), Photocatalytic degradation of methyl red by  $\text{TiO}_2$ : comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst, *Journal of Hazardous Material*, Vol. 142, Issues 1-2, pp. 130 – 137.
- <sup>8</sup> Herrmann, J.M., (2005), Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34, pp 49–65.
- <sup>9</sup> Doh, S.J., Kim, C., Lee, S.G., Lee, S.J., & Kim H., (2008), Development of photocatalytic  $\text{TiO}_2$  nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants, *Journal of Hazardous Materials* 154 pp. 118–127.
- <sup>10</sup> Huang, M., Xu, C., Wu Z., Huang, Y., Lin, J., & Wu, J., (2008), Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified  $\text{TiO}_2$  loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments* 77 pp. 327–334.
- <sup>11</sup> Rozenberg, B.A. & Tenne, R., (2008), Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 33 pp. 40–112.
- <sup>12</sup> Foo, K.Y. & Hameed, B.H., (2010), Decontamination of textile wastewater via  $\text{TiO}_2$ /activated carbon composite materials, *Advances in Colloid and Interface Science* 159 pp. 130–143.
- <sup>13</sup> Mahvi, A.H., Ghanbarian, M., Naseri, S., & Khairi, A., (2009), Mineralization and discoloration of textile wastewater by  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Desalination* 239, pp. 309–316.
- <sup>14</sup> Akpan, U.G., & Hameed, B.H., (2009), Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using  $\text{TiO}_2$  – based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials*.
- <sup>15</sup> Rauf, M.A. & Ashraf, S.S., (2009), Fundamental principles and application of heterogeneous

- photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* 151, pp.10-18.
- <sup>16</sup> Juang, R.S., Lin, S.H. & Hsueh, P.Y., (2010), Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO<sub>2</sub> suspensions, *Journal of Hazardous Materials* 182, pp. 820.
- <sup>17</sup> Barakat, M.A., (2011), Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO<sub>2</sub> suspension, *Journal of Hyd-roenvironment Research* 5, pp. 137.
- <sup>18</sup> Riga, A., Soutsas, K. Ntampeglitis, K. Karayannis, V. & Papapolymerou, G., (2007), Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Desalination* 211, pp. 72–86.
-